

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07242570
PUBLICATION DATE : 19-09-95

APPLICATION DATE : 28-02-94
APPLICATION NUMBER : 06054677

APPLICANT : NIPPON PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : WATANABE SOTARO;

INT. CL. : C07C 9/16 C07C 7/04 C07C 7/10 C07C 7/163 C10G 69/06 C11D 7/24 C11D 7/50

TITLE : PRODUCTION OF HYDROCARBON SOLVENT

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a method for producing a hydrocarbon solvent, substantially without containing an aromatic hydrocarbon and disrupting the environment and nontoxic to the human body due to a low content of n-hexane.

CONSTITUTION: This method for producing a hydrocarbon solvent is to thermally crack a petroleum hydrocarbon at $\geq 700^{\circ}\text{C}$, (1) selectively hydrogenate the resultant thermally cracked by-product oil comprising a fraction having $35\text{--}198^{\circ}\text{C}$ boiling range in order to desulfurize the oil and remove unsaturated components therefrom, (2) separate and remove an aromatic hydrocarbon by the extraction with a solvent or extractive distillation and then (3) carry out the distillation. Thereby, a hydrocarbon mixture, mainly containing 2,3-dimethylbutane, 2-methylpentane and 3-methylpentane, substantially without containing the aromatic hydrocarbon and having $\leq 2\text{wt.}\%$ n-hexane content is obtained.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242570

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 9/16		9280-4H		
	7/04			
	7/10			
	7/163			
C 1 0 G 69/06		2115-4H		
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-54677

(22) 出願日 平成6年(1994)2月28日

(71) 出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 小川 修

神奈川県平塚市万田992-8

(72) 発明者 森田 勇

神奈川県横浜市鶴見区市場西中町7-26

(72) 発明者 中村 知正

神奈川県川崎市中原区宮内3-23-6

(72) 発明者 渡辺 壮太郎

神奈川県川崎市麻生区細山4-15-2

(74) 代理人 弁理士 前島 肇

(54) 【発明の名称】 炭化水素溶剤の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 芳香族炭化水素を実質的に含まず、かつノルマルヘキサンの含有量が少ないことにより人体に対して害がなく、また環境を破壊することがない炭化水素溶剤の製造方法を提供する。

【構成】 石油系炭化水素を700℃以上で熱分解することによって得られる沸点範囲35～198℃の留分からなる熱分解副生油を、(1)脱硫および不飽和成分除去のために選択的に水素添加し、(2)芳香族炭化水素を溶剤抽出または抽出蒸留により分離除去した後、

(3)蒸留を行うことによって、芳香族炭化水素を実質的に含まず、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタンを主として含み、かつノルマルヘキサン含有量が2wt%以下である炭化水素混合物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 石油系炭化水素を700℃以上で熱分解することによって得られる沸点範囲35～198℃の留分からなる熱分解副生油を、(1)脱硫および不飽和成分除去のために選択的に水素添加し、(2)芳香族炭化水素を溶剤抽出または抽出蒸留により分離除去した後、

(3)蒸留を行うことによって、芳香族炭化水素を実質的に含まず、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタンを主として含み、かつノルマルヘキサン含有量が2wt%以下である炭化水素混合物の留分を得ることを特徴とする炭化水素溶剤の製造方法。

【請求項2】 前記炭化水素混合物の分留試験における5%留出温度と95%留出温度との差が3℃以内であることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素溶剤の製造方法。

【請求項3】 前記炭化水素混合物が、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタンの合計量を95wt%以上含有することを特徴とする請求項1または2に記載の炭化水素溶剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は無公害型の炭化水素溶剤の製造方法に関する。詳しくは、石油系炭化水素の熱分解副生油を原料として、芳香族炭化水素を含まず、かつノルマルヘキサン含量の少ない炭化水素混合物を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、フロン系の溶剤は環境破壊などの原因となるため、その代替溶剤が求められてきた。しかし、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどからなる芳香族炭化水素溶剤は人体に対する毒性が強いために、有機溶剤中毒予防規則においては、ベンゼン含有量が1容量%を超えるものは特定第2類物質として、その取扱い方に厳しい制限が課せられている。そこで、特公昭61-21986号公報、特開昭53-146278号公報、特開昭55-56199号公報などに開示されているように、ナフテン系溶剤が開発される一方、ノルマルヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶剤も代替溶剤として注目され、使用されている。しかしながら、ノルマルヘキサンは、人体に対して神経毒となり得ることから、近年に至り、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などと同様にその使用量が制限されつつある。従って、ノルマルヘキサンと類似の各種物性を有し、しかも環境破壊や人体への悪影響の少ない代替溶剤の開発が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記課題を解決するものであり、石油化学工業において副生する炭化水素留分から、イソパラフィン系であり、かつノルマ

ルヘキサンの含有量を極力少なくした無公害型炭化水素溶剤の製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の第1は、石油系炭化水素を700℃以上で熱分解することによって得られる沸点範囲35～198℃の留分からなる熱分解副生油を、(1)脱硫および不飽和成分除去のために選択的に水素添加し、(2)芳香族炭化水素を溶剤抽出または抽出蒸留により分離除去した後、(3)蒸留を行うことによって、芳香族炭化水素を実質的に含まず、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタンを主として含み、かつノルマルヘキサン含有量が2wt%以下である炭化水素混合物の留分を得ることを特徴とする炭化水素溶剤の製造方法に関する。また本発明の第2は、前記炭化水素混合物の分留試験における5%留出温度と95%留出温度との差が3℃以内であることを特徴とする上記炭化水素溶剤の製造方法に関する。さらに、本発明の第3は、前記炭化水素混合物が、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタンの合計量を95wt%以上含有することを特徴とする上記炭化水素溶剤の製造方法に関する。以下、本発明について詳しく説明する。

【0005】 本発明に使用することができる石油系炭化水素としては、原油、重油、ナフサ、灯油、LPG、ブタン等があげられる。熱分解方法としては、通常の700℃以上で行う各種の熱分解法、たとえば管状分解炉法、熱媒体分解法等を適宜選択して使用することができる。本発明に使用する熱分解副生油は、沸点範囲35℃～198℃で留出する留分である。熱分解副生油としては、エチレンの生産を目的とするナフサの熱分解による生成物からエチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン、ジオレフィン類および重質油を蒸留分離して得られる上記沸点範囲の留分が組成上好ましい。この熱分解副生油の組成は、原料である石油系炭化水素の種類、分解温度条件等によって異なるものであるが、パラフィン類2～7%、ナフテン類3～10%、芳香族炭化水素類55～85%、不飽和脂肪族炭化水素2～10%、不飽和芳香族炭化水素2～15%の範囲に含まれる炭素数5～10の炭化水素類の混合物である。

【0006】 本発明の方法においては、熱分解副生油に対してまず水素添加を行う。水素添加は脱硫および不飽和成分の飽和化を目的として行うものであり、芳香族炭化水素の核水素化反応を極力抑制する。水素添加の触媒としては、周期律表の第VIB族および第VIII族の金属を組み合わせて、または単独で使用し、例えば、コバルト-モリブデン、ニッケル-クロム、パラジウム-モリブデン、ニッケル-コバルト-モリブデン、硫化ニッケル、硫化タングステン等が好ましい触媒として用いられる。

【0007】 水素添加の反応条件としては、触媒上への

3

カーボンの析出を抑制し、脱硫および不飽和成分の飽和化を選択的に達成するために、通常は温度80~450℃、圧力20~60kg/cm²G、水素/熱分解副生油比40~100Nm³/kl、空間速度LHSV 1~10hr⁻¹の範囲が用いられる。反応温度が80℃未満では、脱硫速度が遅すぎて工業的に脱硫の目的を達成することができない。また450℃を超える高温では、炭化水素油自身の分解が生じ、触媒表面へのカーボン析出が著しく、触媒寿命を縮める原因となり好ましくない。反応圧力は主として触媒の寿命と処理油の精製度に影響し、圧力を高める程カーボンの生成が抑制され、触媒の寿命が長くなる。20kg/cm²G未満では脱硫の効果がなく、未処理油の蒸発により触媒表面へのカーボン析出が促進される。圧力を必要以上に高くすると装置の材質や構造にも影響を及ぼすため、実用上の観点から60kg/cm²G以下の圧力とする。水素の必要量は、処理する熱分解副生油中に含まれる硫黄および不飽和成分の量によって変動するが、前記40~100Nm³/klの範囲が好ましい。40Nm³/kl未満ではカーボン析出量が多く、触媒活性の維持が困難である。また100Nm³/klを超える量の水素を必要とする程多量の不飽和成分を含む未処理油の場合には、水素化反応熱による温度上昇が大きいため、工業的規模の装置を連続運転することが困難である。このような場合には、水添処理を行った処理油または不飽和成分を含まない他の留分により希釈することが好ましい。

【0008】水素添加処理を行った熱分解副生油は、芳香族抽出工程において芳香族炭化水素を分離する。芳香族抽出工程としては、液々溶剤抽出、溶剤を添加して行う抽出蒸留、またはこれらの組み合わせの任意の公知の方法を適用することができる。芳香族炭化水素に対する選択的溶剤としては、N-メチルピロリドン、N-ヒドロキシエチルピロリドン、プチロラクトン、モノ、ジまたはトリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルフラールおよびその他の公知のものを使用することができる。これらの溶剤は、単独でも使用できるが、選択性を向上させるために2種あるいはそれ以上を混合して用いることもできる。また、水もしくはそれ自体で芳香族炭化水素に対する選択性あるいは溶解性が乏しい他の有機溶剤と組み合わせることにより、選択性を向上させることもできる。

【0009】抽出操作は、水素添加後の熱分解副生油を抽出塔の中央部へ、溶剤を抽出塔の上部へそれぞれ供給することにより、向流的に接触させて行う。抽出操作により、非芳香族炭化水素はラフィネートとして抽出塔の塔頂から、抽出溶剤および芳香族炭化水素は芳香族抽出物（エキストラクト）として塔底からそれぞれ抜き出される。ラフィネートは、炭素数5~8のパラフィンおよびナフテンを主成分とするものである。芳香族炭化水素のうち抽出溶剤との親和性が劣るキシレン類やトルエン

4

の微量はラフィネート側へ移行するが、ベンゼンはラフィネート中にほとんど含まれていない。なお、芳香族抽出工程においては、エキストラクトの一部を後続の抽出蒸留工程からリサイクルしたり、あるいは抽出溶剤を分離した後の芳香族分留工程から得られる非芳香族炭化水素をリサイクルしたりすることができる。

【0010】次に、上記のラフィネートを蒸留することにより本発明の溶剤を得る。すなわち、蒸留によって2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタンを主として含み、かつノルマルヘキサン含有量が2wt%以下、好ましくは1wt%以下である炭化水素混合物の留分を採取する。このとき、上記炭化水素混合物留分の沸点範囲を、分留試験（JIS K-2254）における5%留出温度と95%留出温度との差が約3℃以内、好ましくは2℃以内となるように調整する。蒸留操作は、塔数および段数を任意に設定して行うことができる。蒸留操作の他に、微量に残存する不純物を除去するため、水素添加精製を適宜行うこともできる。このようにして得られる留分は、芳香族炭化水素の含有量が0.5wt%以下であり、実質的に芳香族炭化水素を含まないものである。上記の留分中に微量に存在する可能性があるベンゼンは、芳香族抽出工程で抽出溶剤との親和性が高いためほぼ完全に除去されている。上記留分の5%留出温度と95%留出温度との温度差が3℃を超える場合は、ノルマルヘキサンの量が多くなり、人体への毒性が高まる他、アニリン点が上昇し、溶解性が低下するため溶剤として好ましくない。また、蒸発速度の遅いシクロヘキサンが増加し重質分も混入するため、蒸発速度の抑制が困難となるので好ましくない。

【0011】上記の留分、すなわち本発明の方法により得られる溶剤の組成は、上記の通り各種の条件を限定したことによりきわめて特定されたものである。すなわち、その主成分は炭素数6の炭化水素である2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタン（以下、「イソヘキサン類」という）であり、これらが95wt%以上含有されている。沸点の近接する脂環族炭化水素と脂肪族炭化水素とが共存する場合には、例えばシクロヘキサンと2,4-ジメチルペンタンまたは2,2,3-トリメチルブタンとの混合液のように、共沸組成となって単なる蒸留では分離が不可能になることがある。本発明により得られるイソヘキサン類は、ノルマルヘキサンと物性が類似しているためにノルマルヘキサンの代替が容易であり、従って代替溶剤として好ましいものではあるが、前記ラフィネート中にはイソヘキサン類と沸点が近接するシクロペンタンやメチルシクロペンタンが混在しているため、これらの混合液中で共沸組成となって、蒸留により高純度で分離し得ない懸念があった。しかしながら、本発明によれば、ラフィネートを上記のように蒸留することにより、シクロペンタンやメチルシクロペンタンを実質的に含まない高純度のイソヘ

5

キサン類を得ることができる。

【0012】また本発明による溶剤は、その効果を損なわない範囲で、用途や目的に応じてアルコール、クエン酸、酒石酸、フタル酸などの有機酸、防腐剤、防錆剤、消泡剤、酸化防止剤、洗浄用酵素などを配合してもよい。

【0013】本発明により得られる溶剤は、例えば、塗料、インキ、ゴム、粘着剤および接着剤、洗水剤および洗油剤、密封剤、精密部品や金属材料などの脱脂洗浄剤、プラスチック材料などの脱脂洗浄剤、クリーニング

10 用溶剤など各種用途に使用することができる。
【0014】脱脂洗浄剤として用いる場合には、上記溶剤を単品で用いても十分な洗浄力を示すが、洗浄対象物および汚れの種類や度合いにより、例えばペルフルオロアルカン、ペルフルオロシクロアルカン、ペルフルオロエーテル、ペルフルオロシクロエーテルなどのペルフルオロ有機化合物などと混合して、引火性を低減することもできるし、また水、界面活性剤などを混合することもできる。さらに、本発明を用いて得られる炭化水素溶剤により洗浄する場合には、従来公知の方法を用いること

20 ができる。例えば、まず上記炭化水素溶剤を入れた超音波洗浄槽で超音波洗浄を行い、次いで同溶剤を満たした液浴槽中で浸漬洗浄し、最後に同溶剤によりシャワー洗浄や蒸気洗浄するなどの工程を連続的に用いて効果的に行うことができる。
【0015】また密封剤として用いる場合に、シーリングコンパウンドとしては従来既知のものを使用することができ、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムが用いられる。またはこれに必要に応じて天然ゴム、その他アクリルニトリル-ブタジエンゴム、ポリイソブチレン

30 ゴム、イソブレン-イソブチレンゴム、クロロブレンゴム、シリコーンゴム、ポリビニルエーテル、塩素化ゴムなどの合成ゴム、さらにはロジン類、テルペン類、フェノール樹脂、石油樹脂などの粘着剤、カラヤゴム、メチルセルローズ、ポリビニルアルコールなどの増粘剤、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、タルクなどの充填剤、および防腐剤、老化防止剤、界面活性剤、pH調整剤などの添加剤を添加混合したものをシーリングコンパウンドとして用いることができる。

40 【0016】本発明によって得られる炭化水素溶剤は、上記のように種々の用途に用いることができ、しかも芳

6

香族炭化水素を実質的に含まず、さらにノルマルヘキサンの含有量が2wt%以下に制限されているため人体に対して毒性がなく、また環境を破壊することもない優れた特長を有するものである。

【0017】

【実施例】以下実施例および比較例によって本発明の実施態様および効果をさらに詳細に説明する。

<実施例>ナフサを管状熱分解炉を用いて800~820℃で熱分解し、得られた生成物から蒸留により35~198℃の留分を採取し、パラフィン5.8%、ナフテン7.9%、オレフィンおよびジオレフィン3.0%、芳香族炭化水素(オレフィンを含まない)7.4.2%、芳香族オレフィン9.1%の熱分解副生油を得た。次いで、この熱分解副生油の水素添加処理を行った。水素添加処理は、不飽和成分の除去と脱硫を目的として、2段階で行った。1段目の反応塔では、ジオレフィンなどの反応活性の高い成分を水素添加により予備的に除去することを目的として、触媒としてパラジウムを用い、反応温度100~150℃、反応圧力5.5kg/cm²G、LHSV3.0hr⁻¹、水素ガス流量8.0Nm³/kl-oilの条件で処理を行った。2段目の反応塔では、水素添加触媒としてコバルト-モリブデンを用い、反応温度を315℃とし、その他は1段目と同じ条件により、残留するモノオレフィンなどを除去すると共に脱硫を行った。得られた水素添加物から、ガス留分(CH₄、H₂Sなど)を留去した後、得られた水素添加精製物を段数4.5段の抽出塔の中段に供給した。供給された水素添加精製物と、塔頂へ供給されるスルホランとの向流接触抽出により芳香族成分を選択的に抽出し、抽出塔塔頂から非芳香族成分をラフィネートとして抜き出した。ラフィネートの組成を表1に示す。次に、得られたラフィネートの蒸留を行った。蒸留においては、第1塔で軽質分およびイソヘキサン類を塔頂から分離し、得られた塔頂留分をさらに第2塔および第3塔で蒸留精製し、イソヘキサン類を含む炭化水素溶剤の留分を得た。この留分の分留試験(JISK-2254)の結果は、5%留出点が60.1℃、95%留出点が61.0℃であった。得られた炭化水素溶剤の組成をラフィネートの組成と併せて表1に示す。

【0018】

【表1】

炭化水素溶剤の組成

試料		ラフィネート	本発明による炭化水素溶剤
項目			
蒸留性 状 (℃)	初留点	63.0	59.5
	5%	69.5	60.1
	10%	70.5	60.1
	50%	78.0	60.4
	90%	106.0	60.8
	95%	121.5	61.0
	終点	146.0	61.2
組成 (wt%)	軽質分	0.1	0.0
	イソペンタン	0.5	0.0
	n-ペンタン	2.1	0.0
	2,2-ジメチル ルブタン	0.1	0.0
	シクロペンタン	6.8	4.1
	2,3-ジメチル ルブタン	1.1	6.4
	2-メチルペン タン	9.4	65.0
	3-メチルペン タン	4.1	23.8
	n-ヘキサン	14.8	0.7
	メチルシクロ ペンタン	25.8	0.0
	ベンゼン	<0.001	<0.001

【0019】得られた炭化水素溶剤について以下の評価を行った。

(1) 洗浄力

試験片（冷間圧延鋼板 JIS G-3141、120×70×0.5mm）の一部（表面積70cm²）を表2に示す加工油に浸漬した後、上記の方法によって得られた炭化水素溶剤および1,1,1-トリクロロエタンを用いて超音波洗浄を行った。洗浄度の判定は目視で行った。結果を表2に示す。

【0020】

【表2】

洗浄性試験 (1)

加工油	試料	1,1,1-トリ クロロエタン	本発明による 炭化水素溶剤
A (水溶性)		4	2
B (非水溶性)		4	4
C (非水溶性)		4	4
D (非水溶性)		4	4
E (ワックス)		5	5

(1) 評価基準は以下の通り

- 1：全く洗浄されていない、
- 2：部分的に洗浄されているが残存部分も目立つ、
- 3：ほとんど洗浄されているが残存部分もある、
- 4：くもりが多少残る、
- 5：完全に洗浄されている

【0021】 (2) 乾燥性

ガラス表面および金属表面に、上記の方法によって得られた炭化水素溶剤を25μリットル滴下し、その乾燥時間

ロエタンの乾燥時間を基準とし、これに対する倍率で表した。結果を表3に示す。

【0022】

【表3】

卓上乾燥性試験表⁽¹⁾

試料 滴下面	1,1,1-トリ クロロエタン	本発明による 炭化水素溶剤
ガラス表面	1.0	1.1
金属表面	1.0	1.0

(1) 1,1,1-トリクロロエタンの乾燥時間を1.0とした相対値

*【0023】(3) 膨潤性試験

表4に示す材料からなる試験片(50×20×2mm)を、上記の方法によって得られた炭化水素溶剤および1,1,1-トリクロロエタンに常温で22時間浸漬した後、それぞれの重量変化率および体積変化率を測定した。結果を表4に示す。

【0024】

【表4】

*

膨潤性試験表⁽¹⁾

項目 試料 試験片	重量変化率		体積変化率	
	1,1,1-トリ クロロエタン	本願発明による炭化水 素溶剤	1,1,1-トリ クロロエタン	本願発明による炭化水 素溶剤
EPT ⁽²⁾	5	5	3	3
天然ゴム	5	5	4	3
フッ素ゴム	2	1	1	1
NBR ⁽³⁾	5	1	4	1
ポリエチレン	1	1	1	1
ポリプロピレン	2	2	1	1
ABS樹脂 ⁽⁴⁾	溶 解	1	溶 解	1

(1) 評価基準は以下の通り

- 1: 変化率が5%以下、
- 2: 変化率が6~10%、
- 3: 変化率が11~25%、
- 4: 変化率が26~50%、
- 5: 変化率が51%以上

(2) エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体

(3) アクリロニトリル-ブタジエンゴム

(4) アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂

【0025】

【発明の効果】 以上のように、本発明によって得られる炭化水素溶剤は、ノルマルヘキサンの代替溶剤として種

々の用途に使用することが容易であり、さらに人体に対して悪影響を与えない点に優れた特長を有するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D	7/24			
	7/50	Z A B		